



①⑨ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

⑫ **Patentschrift**  
⑩ **DE 196 39 165 C 2**

⑤① Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**C 09 B 67/02**  
C 09 B 67/48  
C 09 D 5/29

②① Aktenzeichen: 196 39 165.2-43  
②② Anmeldetag: 24. 9. 1996  
④③ Offenlegungstag: 5. 6. 1997  
④⑤ Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 16. 10. 2003

**DE 196 39 165 C 2**

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦③ Patentinhaber:  
Wacker-Chemie GmbH, 81737 München, DE

⑦② Erfinder:  
Müller-Rees, Christoph, Dr., 82049 Pullach, DE;  
Haberl, Georg, 84489 Burghausen, DE; Burghart,  
Werner, 84375 Kirchdorf, DE

⑤⑥ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht  
gezogene Druckschriften:

DE 44 16 191 A1  
EP 06 01 483 B1

⑤④ Verfahren zur Erzielung neuer Farbeffekte mittels Pigmenten mit vom Betrachtungswinkel abhängiger  
Farbigkeit

⑤⑦ Verfahren zur Erzielung neuer Farbeffekte mittels Pigmenten mit vom Betrachtungswinkel abhängiger Farbigkeit in einer Matrix, das dadurch gekennzeichnet ist, daß Pigmente mit vom Betrachtungswinkel abhängiger Farbigkeit nach ihrem Einbringen in die Matrix gezielt raum- und/oder flächenselektiv in der Matrix verkippt werden, wobei die Verkipfung der Pigmente mit vom Betrachtungswinkel abhängiger Farbigkeit mittels unterschiedlich gerichteter Bewegung der Pigmente in der Matrix erfolgt, oder die Verkipfung der Helixachse der Pigmente mit vom Betrachtungswinkel abhängiger Farbigkeit durch gezielte An- oder Abreicherung der Pigmente in der Matrix erfolgt, oder die Verkipfung der Helixachse der Pigmente mit vom Betrachtungswinkel abhängiger Farbigkeit durch Verwendung von Pigmenten unterschiedlicher Konzentration in der Matrix erfolgt.

**DE 196 39 165 C 2**

**[0001]** Die Erfindung betrifft Verfahren zur Erzielung neuer Farbeffekte mittels Pigmenten mit vom Betrachtungswinkel abhängiger Farbigkeit.

**[0002]** Pigmente mit vom Betrachtungswinkel abhängiger Farbigkeit sind beispielsweise aus EP-B-601483 (entspricht US-5,362,315) bzw. DE-A-44 16 191 bekannt. DE-A-44 16 191 offenbart dabei ausschließlich Verfahren, welche die gleichmäßige Ausrichtung der räumlichen Helixachsen über die Fläche (nach dem Mosaikprinzip) bewirken, um Ganzflächenfarbeffekte möglichst vollständig zu erreichen.

**[0003]** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzielung neuer Farbeffekte mittels Pigmenten mit vom Betrachtungswinkel abhängiger Farbigkeit in einer Matrix gemäß kennzeichnendem Teil von Anspruch 1.

**[0004]** Die Verkipfung der Helixachse der Pigmente mit vom Betrachtungswinkel abhängiger Farbigkeit erfolgt im erfindungsgemäßen Verfahren vorzugsweise mittels unterschiedlich gerichteter Bewegung der Pigmente in der Matrix oder durch Verwendung von Pigmenten unterschiedlicher Konzentration in der Matrix.

**[0005]** Unterschiedliche Pigmentkonzentrationen in einer Matrix können beispielsweise beim Mehrkomponentenspritzguß durch Variation der relativen Mengenverhältnisse der Einzelkomponenten hergestellt werden. Die Pigmente sind dabei in mindestens einer Komponente enthalten. Beim Einkomponentenspritzguß bzw. Kalandrieren bzw. Extrusion bzw. Extrusionsblasformen läßt sich die unterschiedliche Pigmentkonzentration in der Matrix durch Verwendung von Einzelkomponenten verschiedener Viskosität oder bei der Coextrusion durch Zusammenführung der Einzelkomponenten erreichen.

**[0006]** Eine andere Möglichkeit, unterschiedliche Pigmentkonzentrationen zu erzielen, besteht darin, daß eine Matrix mit eingearbeiteten Pigmenten in einen Knetter, z. B. einem Stempelknetter, geknetet wird, wobei Knetwirbel entstehen.

**[0007]** Eine weitere Möglichkeit zur Erzeugung unterschiedlicher Pigmentkonzentrationen in einer Matrix besteht darin, daß beim Beschichten von Trägerbahnen zur pigmenthaltigen Matrix kurz vor ihrer Auftragung auf der Trägerbahn lokal unterschiedliche Mengen einer Zumischkomponente hinzugefügt werden. Das hat verschiedene Pigmentkonzentrationen beim Auftragsprozeß zur Folge.

**[0008]** Eine unterschiedlich gerichtete Bewegung der Pigmente in einer Matrix kann beispielsweise auch dadurch erzielt werden, daß die Matrix durch Einwirkung mechanischer Kräfte verformt wird. Dabei entstehen lokal unterschiedliche Fließbewegungen der Matrix, welche zum Verkippen der Pigmente führen. Beispiele für das Erzeugen von mechanischen Kräften sind Verpressen, Spritzguß oder Tiefziehverfahren.

**[0009]** Eine Matrix kann statt durch Einwirkung mechanischer Kräfte auch durch Einwirkung von anderen Substanzen verformt werden, wobei durch chemische Wechselwirkungen unterschiedliche Fließmengen der Matrix auftreten.

**[0010]** Bei allen Verfahren, die mit lokal unterschiedlichen Pigmentkonzentrationen arbeiten, sollte vorzugsweise darauf geachtet werden, daß die Pigmente in einer solchen Konzentration in der Matrix vorliegen, daß lokal Stapeleffekte der Pigmente auftreten. Durch derartige Effekte werden dann die Pigmente nicht einheitlich im Raum ausgerichtet.

**[0011]** Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht die Herstellung von Materialien mit raum- oder flächenselektiven winkelabhängigen Farbeffekten, die sich mit Variation der Beleuchtungs- oder Beobachtungskonfiguration struk-

turelementspezifisch verändern unter Verwendung einer einheitlichen Pigmentspezies mit vom Betrachtungswinkel abhängiger Farbigkeit.

**[0012]** Das erfindungsgemäße Verfahren hebt raum- und/oder flächenselektiv das Mosaikprinzip, welches in DE-A-44 16 191 offenbart ist, auf.

**[0013]** Matrixsysteme, die für das erfindungsgemäße Verfahren geeignet sind, sind vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe Wasserlacke, wässrige Dispersionen, PMA, SA, Polyvinyl-Derivate, PVC, Polyvinylidenchlorid, SB-Copo, PV-AC-Copo-Harze, ACR, EVA, ACR/PVC Pfropfpolymer, EVA/PVC Pfropfpolymer, wasserlösliche Bindemittel, Schellack, Maleinharze, Kolophonium mod. Phenolharze, lineare und verzweigte gesättigte Polyester, aminoplastvernetzende gesättigte Polyester, Fettsäure mod. Alkydharze, plastifizierte Harnstoffharze, wasserverdünnbare Bindemittel, PUR-Dispersionen, EP-Harze, Harnstoffharze, Melaminharze, Phenolharze, Alkydharze, Alkydharzemulsionen, Siliconharzemulsionen, Pulverlacke, Pulverlacke für TRIBO/ES, Polyester-Beschichtungspulverharze, PUR-Beschichtungspulverharze, EP-Beschichtungspulverharze, EP/SP-Hybrid-Beschichtungspulverharze, PMA-Beschichtungspulverharze, Pulverlacke für Wirbelsintern, Thermoplastifiziertes EPS, LD-PE, LLD-PE, HD-PE, PVC, PVC Co- und Pfropfpolymer, lösemittelhaltige Lacke, Ein- und Zweikomponenten-Lacke, Schellack, Kolophonium-Harze, Maleinatharze, Nitrocellulosen, kolophoniummodifizierte Phenolharze, physikalisch trocknende gesättigte Polyester, aminoplastvernetzende gesättigte Polyester, Isocyanat vernetzende gesättigte Polyester, selbstvernetzende gesättigte Polyester, Alkyde mit gesättigten Fettsäuren, Leinölalkydharze, Sojaölharze, Sonnenblumenölalkydharze, Safflorölalkydharze, Ricinenalkydharze, Holzöl-/Leinölalkydharze, Mischölalkydharze, harzmodifizierte Alkydharze, styrol/vinyltoluolmodifizierte Alkydharze, acrylierte Alkydharze, urethanmodifizierte Alkydharze, siliconmodifizierte Alkydharze, epoxidmodifizierte Alkydharze, Isophthalsäure Alkydharze, nichtplastifizierte Harnstoffharze, plastifizierte Harnstoffharze, Melaminharze, Polyvinylacetale, nichtvernetzende P(M)A-Homo- bzw. Copolymerisate, nichtvernetzende P(M)A-Homo- bzw. Copolymerisate mit Nichtacrylmonomeren, selbstvernetzende P(M)A-Homo- bzw. Copolymerisate, P(M)A Copolymerisate mit anderen Nichtacrylmonomeren, fremdvernetzende P(M)A-Homo- bzw. Copolymerisate, fremdvernetzende P(M)A Copolymerisate mit anderen Nichtacrylmonomeren, fremdvernetzende P(M)A-Copolymerisate mit Nichtacrylmonomeren, Acrylat-Copolymerisationsharze, ungesättigte Kohlenwasserstoffharze, organisch lösliche Celluloseverbindungen, Silicon-Kombiharze, PUR-Harze, EP-Harze, peroxidhärtende ungesättigte Kunstharze, strahlenhärtende Kunstharze photoinitiatorhaltig, strahlenhärtende Kunstharze photoinitiatorfrei, lösmittelfreie Lacke, Isocyanat vernetzende gesättigte Polyester, PUR-2K-Harzsysteme, PUR-1K-Harzsysteme feuchtigkeithärtend, EP-Harze, Kunststoffe, z. B. unvernetzte, teilvernetzte und vernetzte oder vernetzende Kunststoffe wie beispielsweise AAS – Methacrylat-Acryl-Styrol, ABS – Acrylnitril-Butadien-Styrol, ACM – Acrylester-Kautschuk, AES – Acrylnitril-Ethylenpropylen-Styrol, AMMA – Acrylnitrilmethylmethacrylat, ANM – Acrylester-Kautschuk, APP – Ataktisches Polypropylen, ASA – Acrylnitril-Styrol-Acrylester, BR – Cis-1,4-Polybutadien, BS – Butadien-Styrol, CA – Celluloseacetat, CAB – Celluloseacetobutyrat, CAP – Celluloseacetopropionat, CF – Kresolfomaldehyd, CM – chlorierter Polyethylen-Kautschuk, CMC – Carboxymethylcellulose, CN – Cellulosenitrat, CO – Epichlorhydrin-Kautschuk, CP – Cellulosepropionat, CR – Chloropen-Kautschuk, CSM – Chlorsulfonylpolyethylen,

CTA – Cellulosetriacetat, DAIP – Diallylisophthalat, DAP – Diallylphthalat, EC – Ethylcellulose, ECB – Etylen-Cop.-Bitumen, ECTFE – Ethylenchlorotrifluorethylen, EEA – Ethylen-Ethylacrylat, EMA – Etylen-Metacrylat, EP – Epoxid, EPDM – Ethylen-Propylen-Terpolymer, EPE – Epoxidharzester, EPM – Ethylen-Propylen-Kautschuk, EPS – expandiertes Polystyrol, ETFE – Etylen-Tetrafluorethylen, EVA, EVAC – Ethylen-Vinylacetat, EVAL, EVOH – Ethylenvinylalkohol, FEP – Perfluorethylenpropylen, FF – Furanharze, FMQ – fluormodifizierter Silikonkautschuk, FPM – Fluorkautschuk, Hgw – Hartgewebe, Hm – Hartmatten, Hp – Hartpapier, IIR – Butylkautschuk, IPDI – Isophorondiisocyanat, IR – Cis-1,4-Polyisopren-Kautschuk, MBS – Methylmethacrylat-Butadien-Kautschuk, MC – Methylcellulose, MDI – Diphenylmethandiisocyanat, MF – Melanin-formaldehyd, MMA – Methylmethacrylat, MPF – Melanin-Phenol-Formaldehyd, MQ – Methylsilikonkautschuk, NBR – Nitrilkautschuk, NCR – Acrylnitril-Chloropren-Kautschuk, NC – Nitrocellulose, NDI – Naphthylendiisocyanat, NR – Naturkautschuk, PA – Polyamide, PAI – Polyamidimide, PAN – Polyacrylnitril, PBT(P) – Polybutylenterephthalat, PC – Polycarbonat, PCD – Polycarbodiimid, PCTFE – Polychlorotrifluorethylen, PDAP – Polydiallylphthalat, PE – Polyethylen, PEBA – Polyether-Block-Amide, PEC – Polyestercarbonat, PE-C – Chloriertes Polyethylen, PEEK – Polyacryletherketon, PEI – Polyetherimid, PEO, PEOX – Polyethylenoxid, PEP – Polyethylenpolyamide, PES – Polyethersulfon, PET(P) – Polyethylenterephthalat, PEV, PEX – vernetztes Polyethylen, PF – Phenol-Formaldehyd, PFA – Perfluoralkoxy-Cop., PFEP – Polytetrafluorethylenperfluorpropylen, PHA – Phenacrylharze, PI – Polyimid, PIB – Polyisobutylene, PIR – Polyisocyanurat, PMI – Polymethacrylimid, PMMA – Polymethylmethacrylat, PMP – Poly-4-methylpenten-1, PMQ – phenylmodifizierter Silikonkautschuk, PMS – Poly-Methylstyrol, PO – Polyolefine, POM – Polyoximethylen, PP – Polypropylen, PP-C – chloriertes Polypropylen, PPE – Polyphenylenether, PPMS – Polyparamethylstyrol, PPO – Polyphenyloxid, PPOX – Polypropylenoxid, PPS – Polyphenylsulfid, PPSU – Polyphenylsulfon, PS – Polystyrol, PSBR – Pyridin-Styrol-Butadien Kautschuk, PSU – Polysulfon, PTFE – Polytetrafluorethylen, PTP – Polyterephthalate, PUR – Polyurethan, PVAC – Polyvinylacetat, PVAL – Polyvinylalkohol, PVB – Polyvinylbutyral, PVC – Polyvinylchlorid, PVC-C – Chloriertes Polyvinylchlorid, PVDC – Polyvinylidenchlorid, PVDF – Polyvinylidenfluorid, PVE – Polyvinylether, PVF – Polyvinylfluorid, PVFM – Polyvinylformal, PVK – Polyvinylcarbazol, PVP – Polyvinylpyrrolidon, RF – Resorcin-Formaldehyd, SAN – Styrol-Acrylnitril, SB – Styrol-Butadien, SBR – Styrol-Butadien-Kautschuk, SI – Silicon, SMA – Styrolmaleinanhydrid-Cop., SMS – Styrol-Methylstyrol, SP – Gesättigter Polyester, TAC – Triallylcyanurat, TDI – Toluoldiisocyanat, TFA – Fluor-Alkoxy-Terpolymer, TMDI – Trimethylhexamethyldiisocyanat, TPU – Thermoplastische Polyurethane, UF – Harnstoff-Formaldehyd, UP – Ungesättigter Polyester, VAC – Vinylacetat, VC – Vinylchlorid, VCE – Vinylchlorid-Ethylen-Vinylacetat, VCEVA – Vinylchlorid-Ethylen-Vinylacetat, VCOA – Vinylchloridoktylacetat, VCVDC – Vinylchlorid-Vinylidenchlorid, VMQ – vinylmodifizierter Silikonkautschuk, VPE – vernetztes Polyethylen, VF – Vulkanfieber, XPS – extrudiertes, expandiertes Polystyrol, Co und Ppropolymere, Kautschuke z. B. Silicon-Kautschuk, Öle, wie Siliconöl.

**[0014]** In die Matrix werden Pigmente mit vom Betrachtungswinkel abhängiger Farbigkeit mit in der Praxis üblichen Methoden, wie sie beispielsweise in EP-B-601483 (entspricht US-5,362,315) bzw. DE-A-44 16 191 beschrieben sind, eingearbeitet.

**[0015]** Die Pigmente mit vom Betrachtungswinkel abhängiger Farbigkeit werden in Mengen von 0,01–70, vorzugsweise 0,1 bis 20 Gew.-% (bezogen auf das Gesamtgewicht) in die jeweilige Matrix eingearbeitet.

**[0016]** Mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellte Materialien lassen sich, wie die folgende nichtabschließende Aufzählung der möglichen Anwendungsgebiete zeigt, auf den unterschiedlichsten Gebieten verwenden:

Bau (Innenräume, Fassaden, Tapeten, Türen, Fenster, Innenverkleidungen, Geschenkartikel, Schreibutensilien, Emballagen, Brillengestänge, Fahrzeuge (Kraftfahrzeug, Schienenfahrzeug, Luftfahrzeug, Zweiradfahrzeug), Fahrzeugzubehör, Sportartikel, Spielobjekte, Textil, Knöpfe, Leder, Kosmetik, Schmuck, Haushalt (Geschirr, Möbel, Haushaltsgeräte), Druckerzeugnisse (z. B. Kartonagen, Verpackungen, Tragetaschen, Papiere, Etiketten, Folien), Dokumente, Scheckkarten, bargeldlose Zahlungsmittel, Banknoten, Dekorfolien oder Elemente, Werbeträger, Möbelfolien, Phonofolien, Büromittelbedarf, (z. B. Ordnerücken, Dokumentenmappen), Photoalben, Telefonkarten, Scheck- und Kreditkarten, Visitenkarten, Key-card, ID-Cards, Luftkarten, Eintrittskarten, Plomben, Fußbodenbeläge (Pasten- und Thermoplast-Technologie) Fliesen, Prägefolien, Blechkaschierfolien, Kaschierfolie für Fensterprofile, Etikettenfolien, Beschichtungen, Vergußmassen, Kieselbeläge, Folien oder Beschichtungen für z. B. Boote, Surfbretter, Snowbord, Ski, Glasbeschichtungen, Bedrucken von Glas, Wintergärten, Segel bzw. Einsätze für Segel, Gießfolien, Spiegelfolien, Lampenschirmfolien, Kunstleder, Dekorfolien für KFZ innen und außen (z. B. Wurzelholz Ersatz, Crash pad Folien, Türseitenverkleidung, Zierleisten), Textiles Bauen, Zelte, Zeltfenster, Planen, Markisen, Gehäuse, z. B. Telefone, EDV-Anlagen, Modesektor, z. B. Brillen, Schmuck, Uhren, Uhrbänder, Schlagzähe, witterungsbeständige Folie für Skier, Sport- und Freizeitbekleidung sowie Ausrüstung, z. B. Einsätze bei Sportschuhen, Regenschutz, Sonnenschutz (Schirme, Markisen), Badehauben, Verpackungen, Selbstklebefolien, Diskettenhüllen, Spielzeug, Bauplatten, Teppiche, Tapeten, Wandbeschichtungen, Sanitärbereich, z. B. Duschcabinen, Hohlkörper, Gehäuse.

**[0017]** Die folgenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der Erfindung:

#### Beispiel 1a

#### Kunstleder aus Weich-PVC/Thermoplast

#### Rezeptur

- a) 100 Tle. Polyvinylchlorid käuflich erhältlich unter der Bezeichnung Vinnolit® VH 315/100 bei der Fa. Vinnolit GmbH, Ismaning,  
50 Tle. Weichmacher käuflich erhältlich unter der Bezeichnung Vinnolit® DIDP bei der Fa. Vinnolit GmbH, Ismaning  
2,5 Tle. Stabilisator käuflich erhältlich unter der Bezeichnung Bärstab® BZ 555 bei der Fa. Bärlocher, München,  
1 Tl. Rußpaste käuflich erhältlich unter der Bezeichnung Sicotop® schwarz bei der Fa. BASF, Ludwigshafen,
- b) 100 Tle. Polyvinylchlorid käuflich erhältlich unter der Bezeichnung Vinnolit® H 70 DF bei der Fa. Vinnolit GmbH, Ismaning,  
55 Tle. Weichmacher käuflich erhältlich unter der Bezeichnung Vinnolit® DIDP bei der Fa. Vinnolit GmbH, Ismaning,  
2,5 Tle. Stabilisator käuflich erhältlich unter der Be-

zeichnung Sicostab® 241 bei der Fa. BASF, Ludwigshafen,  
 0.5 Tle. Antioxidantien käuflich erhältlich unter der Bezeichnung Irganox® 1010 bei der Fa. CIBA-Additive, Bensheim,  
 0.2 Tle. UV-Absorber käuflich erhältlich unter der Bezeichnung Tinvin 312 bei der Fa. CIBA-Additive, Bensheim,  
 10 Tle. plättchenförmiger Pigmente mit vom Betrachtungswinkel abhängiger Farbigkeit (Korndurchmesser 10 bis 45 µm).

**[0018]** Die plättchenförmigen Pigmente mit vom Betrachtungswinkel abhängiger Farbigkeit wurden hergestellt wie in Beispiel 4 von EP-A-686 674 beschrieben, mit dem Unterschied, daß die eingesetzte Pigmentfraktion durch 5minütige Mahlung in einer Universalmühle und anschließendes Sieben mit einem Analysensieb mit einer Maschenweite von 40 µm gewonnen wurde.

#### Mischungsaufbereitung

**[0019]** Die Bestandteile der Rezeptur a und b wurden jeweils für sich in einem Flügelmischer (Fa. Henschel) so lange gemischt, bis sie eine Temperatur von 120°C erreicht (3600 Upm) haben. Anschließend wurde die Mischung auf 40°C abgekühlt (600 Upm).

**[0020]** Die Mischung a) wurde dann in einem Planetwalzenextruder (Fa. Ide) bei 180°C vorplastifiziert, auf einem Bersdorff L-Laborkalander bei 190°C aufgebracht und dort zu einer Folie mit einer Folienstärke von 0,3 mm (Kalandergeschwindigkeit 2 m/min.) verarbeitet.

**[0021]** Anschließend wurde Mischung b) wie oben beschrieben vorplastifiziert, auf einem Bersdorff-L-Laborkalander bei 190°C aufgebracht und dort zu einer Folie mit einer Folienstärke von 0,3 mm (Kalandergeschwindigkeit 2 m/min) verarbeitet.

**[0022]** Die Folie aus Mischung b) (Folientemperatur 190°C) wurde auf die Folie aus Mischung a) (Folientemperatur ca. 190°C) aufkaschiert. Man erhält eine Folie mit 0,6 mm Folienstärke. Die so erhaltene Verbundfolie wurde gleich anschließend um eine Prägewalze geführt (Folie b auf Prägewalze anliegend, Aufpreßdruck 5 N/mm<sup>2</sup>), wobei die Prägewalze ein lederartiges Muster (Dimension der Vertiefung: ca. 0,1–0,3 mm, Flächenausdehnung ca. 0,5–5 mm<sup>2</sup>) hatte. Die lederartige Struktur war dabei unregelmäßig bezüglich der Verwerfungen und der Flächenausdehnungen.

**[0023]** Beim Prägevorgang mit einer lederartigen Struktur werden bestimmte Flächenanteile der Folie b verdrängt und zu anderen Flächenanteilen verschoben, so daß An- und Abreicherungen von Material auftreten. Die in Folie b eingearbeiteten Pigmente mit vom Betrachtungswinkel abhängiger Farbigkeit werden dabei in unterschiedlichen Konzentrationen und unterschiedlicher Ausrichtung ihrer Helixachsen auf die Flächenanteile verteilt, so daß das in EP-A-686 674 beschriebene Mosaikprinzip durch den Prägevorgang gemäß der reliefartigen Struktur gestört ist. Daraus resultiert ein Farbeffekt, der sich nicht einheitlich je nach Betrachtungswinkel von grün nach blau verändert, sondern ein Farbeffekt, der zusätzlich die Strukturierung nachzeichnet: Die Pigmente mit vom Betrachtungswinkel abhängiger Farbigkeit sind – wie das Material selbst – an den Erhebungen angereichert und verstärken die Intensität des Farbeindrucks, gleichzeitig ist aufgrund der leichten Verkipfung an bestimmten Stellen der Erhebungen eine blaue Farbe zu sehen, wohingegen an anderen Stellen der Erhebungen sowie in den Absenkungen eine grüne Farbe zu erkennen ist.

#### Beispiel 1b

**[0024]** Es wurde wie in Beispiel 1a verfahren, wobei die Prägung folgendermaßen erfolgte: Die Prägewalze hatte keine Vertiefungen (glatte Walze). Nach Herstellung von Folie a) und Folie b) wie beschrieben wurde Folie b) um die glatte Prägewalze geführt (Folie b) auf Prägewalze anliegend, Anpreßdruck 1 N/mm<sup>2</sup>, wobei zusätzlich ein Prägepapier (Silicon-beschichtetes Papier mit leicht ausgeprägter Lederstruktur, erhältlich bei Fa. Scheufelen, Lenningen, Dimension der Vertiefung 0,05–0,1 mm, Flächenausdehnung ca. 0,5–5 mm<sup>2</sup>) zwischen Prägewalze und Folie verwendet wurde. Nach dem Präg- und Kaschiervorgang wurde das Prägepapier wieder abgezogen. Die Struktur auf der Verbundfolie war wesentlich schwächer ausgeprägt, so daß die verwendeten Pigmente mit vom Betrachtungswinkel abhängiger Farbigkeit wesentlich gleichmäßiger ausgerichtet waren und somit der neue Farbeffekt wesentlich schwächer auftrat.

#### Vergleichsbeispiel

**[0025]** Es wurde wie im Beispiel 1 verfahren mit dem Unterschied, daß statt der Pigmente mit vom Betrachtungswinkel abhängiger Farbigkeit ein Interferenzpigment (Iriodin® 219, erhältlich bei Merck, Darmstadt) in gleicher Konzentration verwendet wurde. Bei gleicher Strukturierung waren keine unterschiedlichen Farbschattierungen an bestimmten Stellen der Erhebungen zu beobachten, sondern lediglich bei stark unterschiedlichen Betrachtungswinkeln auf der ganzen Fläche unabhängig von der Strukturierung. Die verwendeten Interferenzpigmente zeigen einen Farbflop, jedoch im Gegensatz zu den Pigmenten mit vom Betrachtungswinkel abhängiger Farbigkeit, hergestellt nach EP-A-686 674, erst bei stark unterschiedlichen Beleuchtungs-/Betrachtungskonfigurationen, so daß eine wesentlich unterschiedlichere Ausrichtung der Einzelpigmente erforderlich ist, um vergleichbare Effekte an bestimmten Stellen der Erhebungen zu erzielen.

#### Beispiel 2

##### Polymerlegierung

##### Anwendungsbeispiel

Crash-Pad-Folien/flexible tiefziehfähige Mehrschicht-Kunststoff-Folie für KFZ

##### Rezeptur

a) 100 Tle. Polyvinylchlorid käuflich erhältlich unter der Bezeichnung Vinnolit® H 70 DF bei der Fa. Vinnolit GmbH, Ismaning,  
 60 Tle. Weichmacher käuflich erhältlich unter der Bezeichnung Vinnolit® DIDP bei der Fa. Vinnolit GmbH, Ismaning,  
 2,5 Tle. Stabilisator käuflich erhältlich unter der Bezeichnung Bärstab® BZ 555 bei der Fa. Bärlocher, München,  
 1 Tl. Rußpaste käuflich erhältlich unter der Bezeichnung Sicotop® schwarz bei der Fa. BASF, Ludwigshafen,  
 b) 100 Tle. Polyvinylchlorid käuflich erhältlich unter der Bezeichnung Vinnolit® H 70 DF bei der Fa. Vinnolit GmbH, Ismaning,  
 60 Tle. Weichmacher käuflich erhältlich unter der Bezeichnung Vinnolit® DIDP bei der Fa. Vinnolit GmbH,

Ismaning,  
2,5 Tle. Stabilisator käuflich erhältlich unter der Bezeichnung Sicostab® 241 bei der Fa. BASF, Ludwigshafen,  
0,5 Tle. Antioxidantien käuflich erhältlich unter der Bezeichnung Irganox® 1010 bei der Fa. CIBA-Additive, Bensheim,  
0,2 Tle. UV-Absorber käuflich erhältlich unter der Bezeichnung Tinnvin 312 bei der Fa. CIBA-Additive, Bensheim  
10 Tle. plättchenförmiger Pigmente mit vom Betrachtungswinkel abhängiger Farbigkeit (Korndurchmesser 10 bis 45 µm).

**[0026]** Die plättchenförmigen Pigmente mit vom Betrachtungswinkel abhängiger Farbigkeit wurden hergestellt wie in Beispiel 4 von EP-A-686 674 beschrieben, mit dem Unterschied, daß die eingesetzte Pigmentfraktion durch 5minütige Mahlung in einer Universalmühle und anschließendes Sieben mit einem Analysensieb mit einer Maschenweite von 40 µm gewonnen wurde.

#### Mischungsaufbereitung

**[0027]** Die Bestandteile der Rezeptur a und b wurden jeweils für sich in einem Flügelmischer (Fa. Henschel) so lange gemischt, bis sie eine Temperatur von 120°C (3600 Upm) erreicht haben. Anschließend wurde die Mischung auf 40°C abgekühlt (600 Upm).

**[0028]** Die Mischung a) wurde dann in einem Planetwalzenextruder (Fa. Ide) bei 180°C vorplastifiziert, auf einem Bersdorff L-Laborkalander bei 190°C aufgebracht und dort zu einer Folie mit einer Folienstärke von 0,5 mm (Kalander-geschwindigkeit 2 m/min.) verarbeitet.

**[0029]** Anschließend wurde Mischung b) wie oben beschrieben vorplastifiziert, auf einem Bersdorff-L-Laborkalander bei 190°C aufgebracht und dort zu einer Folie mit einer Folienstärke von 0,5 mm (Kalander-geschwindigkeit 2 m/min) verarbeitet.

**[0030]** Die Folie aus Mischung b) (Folientemperatur 190°C) wurde auf die Folie aus Mischung a) (Folientemperatur ca. 190°C) aufkaschiert. Man erhält eine Folie mit 1,0 mm Folienstärke. Die so erhaltene Verbundfolie wurde gleich anschließend um eine Prägewalze geführt (Folie B) auf Prägewalze anliegend (Aufpreßdruck 5 N/mm<sup>2</sup>), wobei die Prägewalze ein lederartiges Muster (Dimension der Vertiefung: ca. 0,1–0,3 mm, Flächenausdehnung ca. 0,5–5 mm<sup>2</sup>) hatte.

**[0031]** Anschließend wird die so hergestellte Folie bei 180°C im Tiefziehverfahren (Tiefzieh-anlage von Fa. Kiefel in Freilassing) mechanisch mit einem Stempel geformt und abgekühlt.

Weich-PVC

Thermoplastisch

Beispiel 3

Anwendungsbeispiel

Uhrband

Rezeptur

100 Tle. Vinnolit® VH 315/100  
90 Tle. Vinnolit® DIDP  
2,5 Tle. Bärostab® BZ555

0,7 Tle. Printex® V

0,01 Tl. Kieselsäure käuflich erhältlich unter der Bezeichnung HDK H20, Fa. Wacker, München

#### Mischungsaufbereitung

**[0032]** Die Bestandteile der Rezeptur (außer Kieselsäure) wurden in einem Flügelmischer (Fa. Henschel) solange gemischt, bis eine Temperatur von 120°C erreicht wurde. Die Mischung wurde anschließend auf 45°C abgekühlt. Dann wurde die Kieselsäure zugegeben und auf 40°C weiter abgekühlt. Die Mischung wurde dann in einem Planetwalzenextruder (Fa. Ide) bei 185°C vorplastifiziert, auf einem Bersdorff L-Laborkalander aufgebracht und dort zu einer Folie mit einer Folienstärke von 0,5 mm (Kalander-geschwindigkeit 2 m/min.) verarbeitet.

**[0033]** In die noch heiße Folie werden Pigmente mit vom Betrachtungswinkel abhängiger Farbigkeit (hergestellt wie in Beispiel 3, EP-A-686 674 beschrieben, mit dem Unterschied, daß keine Mahlung und Siebung erfolgte) folgendermaßen eingestreut:

Mit Hilfe einer Laborrüttelrinne (Fa. AEG – Frankfurt/Main) wurden die Pigmente in variablen Mengenkonzentrationen auf die Folie aufgetragen, indem die Rüttelrinne mit unterschiedlichen Rüttelfrequenzen betrieben wurde. Die Menge der auf einen m<sup>2</sup> Folie aufgetragenen Pigmente wurde dabei zwischen 0 und 10 g/m<sup>2</sup> eingestellt.

#### Effektbeschreibung

**[0034]** An denjenigen Stellen der Folie, die mit hohen Pigmentmengen (5–10 g/m<sup>2</sup>) versehen wurden, ist bei steilem Betrachtungswinkel ein Farbverlauf von weiß nach rot zu beobachten, der bei flachem Beobachtungswinkel in einen Farbverlauf von weiß nach grün übergeht. An den anderen Stellen der Folie, die mit niedrigeren Pigmentmengen versehen waren (0–5 g/m<sup>2</sup>) ist lediglich ein Farbflop von rot nach grün zu sehen. Die weiße Farberscheinung rührt dabei von einem Überlagern einzelner Pigmentpartikel her, da an diesen Stellen eine homogene Ausrichtung der Pigmente aufgrund der hohen lokalen Pigmentkonzentration nicht mehr möglich ist. An denjenigen Folienstellen, deren Pigmentkonzentration 5–6 g/m<sup>2</sup> betrug, ist ein besonders ausgeprägter Farbeffekt mit Farbflop von rot nach grün zu beobachten, da dort die Pigmente einheitlich ausgerichtet sind und die Folie mit einem hohen Pigmentbedeckungsgrad (> 60% der Fläche) versehen war.

**[0035]** Anschließend werden die eingestreuten Pigmente mittels einer glatten Walze eingedrückt.

**[0036]** Aus der so hergestellten Folie können in der gewohnten Art und Weise zu Halbzeugen oder Fertigartikeln weiterverarbeitet werden (z. B. Uhrbänder werden ausgestanzt und verschweißt).

Beispiel 4

Hart-PVC

Gießfolien

Anwendungsbeispiel

Relief

Rezeptur

a) 50 Tle. Vinnolit® SA 3060/10  
40 Tle. Vinnolit® H 60 D

10 Tle. Modifier (Kane® B 22, Fa. Kaneka – Westerlo-Oevel, Belgien)  
 1.5 Tle. Hostastab® SnS 10  
 0.5 Tle. Loxiol® G16  
 0.5 Tle. Wachs E  
 0.5 Tle. Printex® V  
 b) 50 Tle. SA 3060/10  
 40 Tle. Vinnolit® H60 DS  
 10 Tle. Modifier (Kane® B 22)  
 1.5 Tle. Hostastab® SnS 10  
 12 Tle. plättchenförmige Pigmente mit vom Betrachtungswinkel abhängiger Farbigkeit

**[0037]** Die plättchenförmigen Pigmente mit vom Betrachtungswinkel abhängiger Farbigkeit wurden hergestellt wie in Beispiel 4 von EP-A-686 674 beschrieben, mit dem Unterschied, daß 3,4 g statt 2,8 g der roten Farbmischung und 0,6 g statt 1,2 g der blauen Farbmischung verwendet wurde und die eingesetzte Pigmentfraktion nicht gemahlen und gesiebt wurde.  
 400 Tle. THF Lösungsmittel

#### Mischungsaufbereitung

##### Mischung a)

**[0038]** Die Bestandteile der Rezeptur wurden in einem Flügelmischer der Fa. Henschel solange gemischt, bis eine Endtemperatur von 110°C erreicht wurde. Anschließend wurde auf 40°C abgekühlt.

##### Mischung b)

**[0039]** Alle Komponenten wurden in einen Behälter mit einem IKA-Laborrührer gerührt, bis das SA 3060/10, H 60 DS und Kane® B 22 in THF vollständig aufgelöst sind.  
**[0040]** Die Mischung a) wurde dann in einem Planetwalzenextruder (Fa. Ide) bei 180°C vorplastifiziert, auf einem Bersdorff L-Laborkalender bei 190°C aufgebracht und dort zu einer Folie mit einer Folienstärke von 0,3 mm (Kalendergeschwindigkeit 0,2 m/min.) verarbeitet.  
**[0041]** Anschließend wird Lösung b) auf Folie a) folgendermaßen aufgebracht:  
 Mit Hilfe eines Pinsels wird Lösung b) in einer Aufzugsmenge von 100 g pro m<sup>2</sup> Folienfläche aufgetragen. Durch das in Lösung b enthaltene Lösungsmittel THF wird die Folie a) angelöst, so daß sie sich reliefartig verwirft, da lokale Spannungsunterschiede auftreten infolge unterschiedlich ausgeprägtem Lösen von Folienbestandteilen durch THF aufgrund unterschiedlicher lokaler THF-Konzentration auf der Folie bedingt durch die manuelle Auftragung mit Hilfe eines Pinsels. Durch die lokal unterschiedlichen Verwertungen der Folie werden die Pigmente unterschiedlich ausgerichtet und überlagern sich teilweise an denjenigen Stellen der Folie, an denen Lösung b) in der Folie sich aufkonzentriert hat. Dadurch entsteht ein bisher unerreichtes Farbenspiel: Bei steilem Beobachtungswinkel wechseln sich goldene, schwarze, weiße und grüne Stellen ab. Unter flachem Betrachtungswinkel überwiegen die grünen Anteile gefolgt von schwarzen, goldenen und weißen Stellen.  
**[0042]** Die weißen Stellen rühren dabei von gestapelten, nicht nach dem Mosaikprinzip einheitlich ausgerichteten Pigmenten her, die schwarzen Stellen sind ohne Pigmente, während die farbigen Bereiche der Folie jeweils von einheitlich ausgerichteten Pigmenten stammen.

#### Vergleichsbeispiel

**[0043]** Es wurde wie im Ausführungsbeispiel verfahren mit dem Unterschied, daß die Folie aus Rezeptur a) folgendermaßen hergestellt wurde:  
 100 Tle. Polyethylen (IID Daplen® MS 6591-95, Fa. ÖMV, Burghausen)  
 0,5 Tle. Printex® V  
 Mischung im 10 l Henschelmischer 5 min. bei Raumtemperatur. Die Vorplastifizierung erfolgte wie im Ausführungsbeispiel beschrieben mit dem Unterschied, daß eine Temperatur von 170°C verwendet wurde.  
**[0044]** Im Gegensatz zum Ausführungsbeispiel wird die Polyethylenfolie durch das THF der Lösung b) nicht angelöst, so daß keine Verwerfungen der Folie auftreten. Damit sind die Pigmente durch das Aufstreichverfahren gleichmäßig auf die Folie ausgerichtet, so daß ein über die gesamte Folienfläche einheitlicher Farbeindruck mit einem Farbumschlag von gold nach grün entsteht. Dieser einheitliche Farbeindruck ist in EP 686674 beschrieben und entspricht dem dort zitierten Mosaikprinzip.

#### Patentansprüche

Verfahren zur Erzielung neuer Farbeffekte mittels Pigmenten mit vom Betrachtungswinkel abhängiger Farbigkeit in einer Matrix, das dadurch gekennzeichnet ist, daß Pigmente mit vom Betrachtungswinkel abhängiger Farbigkeit nach ihrem Einbringen in die Matrix gezielt raum- und/oder flächenselektiv in der Matrix verkippt werden, wobei  
 die Verkipfung der Pigmente mit vom Betrachtungswinkel abhängiger Farbigkeit mittels unterschiedlich gerichteter Bewegung der Pigmente in der Matrix erfolgt, oder  
 die Verkipfung der Helixachse der Pigmente mit vom Betrachtungswinkel abhängiger Farbigkeit durch gezielte An- oder Abreicherung der Pigmente in der Matrix erfolgt, oder  
 die Verkipfung der Helixachse der Pigmente mit vom Betrachtungswinkel abhängiger Farbigkeit durch Verwendung von Pigmenten unterschiedlicher Konzentration in der Matrix erfolgt.